

8

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000768488

WPI Acc No: 1971-10119S/197105

Diamino and dinitro -5- triazines intermediate - es for polymers and dyestuffs

Patent Assignee: GEIGY SA JR (CIBA)

Number of Countries: 008 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 754242	A					197105 B
NL 7011392	A					197205
DE 2038182	A					197208
FR 2099730	A					197225
US 3755322	A					197337
GB 1339749	A					197349
CA 982577	A	19760127				197607
JP 77003388	B	19770127				197708
DE 2038182	B	19800214				198008

Priority Applications (No Type Date): US 7055240 A 19700715

Abstract (Basic): BE 754242 A

Diamino- and dinitro-s-triazines intermediates for polymers and dyestuffs. Diamines of formula:- (where R1 is alkylene, cycloalkylene, arylene, alkarylene or aralkylene, or a diarylether or thioether, diarylmethane or diarylsulphone gp.; and R2 is H, alkyl, cycloalkyl, amino, arylamino, alkylamino, pyrrolidino, piperidino, phenyl, halogen, COOH or OH), and the corresp. nitro cpds. where R1 is a divalent aromatic gp. The diamines may be prepd. by slowly adding a dichloro-s-triazine to excess of suitable diamine with heating.

They may be used in prodn. of polyimides, polyamides and polyureas, as intermediates for dyestuff and as epoxy curing agents.

Title Terms: INTERMEDIATE; POLYMER; DYE

Derwent Class: A43; A63; E13

International Patent Class (Additional): C07D-251/18; C08G-069/26

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A01-E01; A08-D03; E07-D03; E07-D05; E07-D13

Polymer Fragment Codes (PF):

001 01- 174 175 185 206 208 250 263 278 296 343 36- 360 546 689 693

002 01- 157 163 226 250 263 273 278 296 341 360 48- 546 689 693 720

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H1 M121 M111 M122 M112 M123 M113 M124 M114 M125 M115 M126 M116 M129
 M119 M132 M141 M142 M143 M144 M139 M149 C316 F111 F199 F211 F299
 F399 F423 F431 F433 F499 F580 F020 F021 F029 F799 G331 G332 G399
 G221 G299 G100 G040 M150 M533 M532 M531 G563 G553 G541 G542 G543
 G530 G050 G599 K442 K499 L140 L199 H122 H123 H142 H143 H162 H163
 H182 H183 H201 J111 J132 J133 J521 H341 H342 H343 H541 H594 H542
 H543 H581 H598 H582 H583 H584 H589 H599 H602 H608 H609 H603 H600
 M240 M232 M233 M331 M333 Q110 Q120 Q132 M510 M521 M522 M530 M540
 M541 M542 M543 M710 M413 M901

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2.099.730
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

②① N° d'enregistrement national : 70.28410
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 31 juillet 1970, à 15 h 5 mn.
Date de la décision de délivrance..... 21 février 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 17-3-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 07 d 55/00.

⑦① Déposant : Société dite : J. R. GEIGY S.A. Société par actions, résidant en Suisse.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

⑤④ Diamino-s-triazines et dinitro-s-triazines.

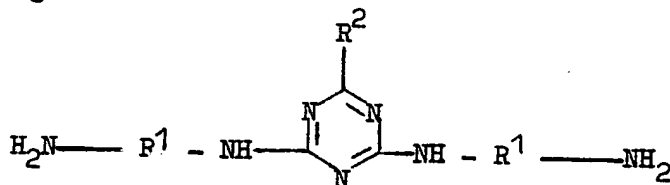
⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
15 juillet 1970, n. 55.240 aux noms de Roland Winter et Raymond Seltzer.*

La présente invention a pour objet des diamino-s-triazines, ainsi que les dérivés nitrés correspondants.

Ces diamino-s-triazines sont représentées par la formule générale

5



dans laquelle

- 10 R^1 représente un radical alkylène, cycloalkylène, arylène, alcarylène ou aralkylène ou bien un radical d'éther ou de thio-éther diarylique, d'un diaryl-méthane ou d'une diaryl-sulfone ou encore un radical hétérocyclique bivalent et
- 15 R^2 représente l'hydrogène ou bien un radical alkylique, cycloalkylique, amino, arylamino, alkylamino, pyrrolidino, pipéridino ou phénylique ou encore un atome d'halogène ou un groupe hydroxylique ou carboxylique.

Ces composés amino-s-triaziniques peuvent être utilisés, d'une manière générale, pour les mêmes applications que les autres diamines organiques, par exemple pour la fabrication de diverses matières polymères telles que des poly-imides, des polyamides et des polyurées. Ils sont aussi utilisés dans d'autres secteurs, par exemple comme produits intermédiaires pour la fabrication de matières colorantes et comme durcisseurs de résines époxy.

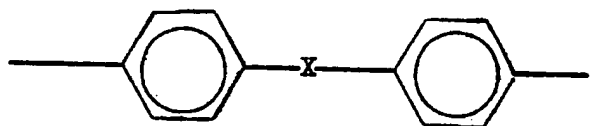
Dans la présente description, un radical alkylique inférieur est un radical alkylique à chaîne droite ou ramifiée pouvant avoir jusqu'à 4 atomes de carbone, des exemples de tels radicaux étant les radicaux méthylique, éthylique, propylique, isopropylique et butylique.

Le groupe alkylique qui a été mentionné ci-dessus à propos du radical R^2 peut avoir jusqu'à 8 atomes de carbone, c'est-à-dire qu'il peut s'agir des radicaux méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, tert-butylique, hexylique, octylique et de leurs isomères. Les groupes cycloalkyliques ont de 3 à 6 atomes de carbone, c'est-à-dire qu'il s'agit des groupes cyclopropylique, cyclobutylique, cyclopentylique et cyclohexylique. Les groupes aryliques, alcaryliques

et aralkyliques peuvent avoir jusqu'à 14 atomes de carbone et il peut donc s'agir, par exemple, des groupes phénylique, biphénylique, tolylique, naphtylique, anthracylique, éthyl-naph-
 5 tylique, benzylique, 1-phénylhexylique, 1-phényléthylique et 3,5-diéthylphénylique. Des exemples de radicaux R^1 sont les radicaux bivalents qui correspondent à ceux qui ont été indiqués pour R^2 et, comme radical hétérocyclique, R^1 peut être le radical d'un furanne, d'un thiophène ou d'une pyridine.

10 Le radical R^1 sera plus spécialement choisi parmi les radicaux suivants :

- a) les radicaux ortho, méta et para phénylène, biphénylène, naphtylène et anthracylène,
- b) le radical



- 15 dans lequel X désigne un atome de soufre ou d'oxygène ou bien un groupe sulfonyle ou méthylène et
- c) des radicaux cycloalkylènes, par exemple cyclopentylène et cyclohexylène.

Pour la préparation de matières polymères à hautes
 20 températures telles que des poly-imides, R^1 sera de préférence un radical aromatique divalent tel qu'un radical phénylène ou diphénylène ou un radical divalent de l'oxyde de diphényle ou du diphényl-méthane.

Le radical de blocage R^2 peut être l'hydrogène, un
 25 radical phénylique éventuellement substitué ou bien l'un des radicaux amino ci-dessous :

- NH₂, groupes dialkylamino inférieurs tels que les groupes diméthylamino, diéthylamino, dipropylamino, diisopropyl-amino, dibutylamino etc..., groupes pyrrolidino et
- 30 pipéridino, groupes arylamino, par exemple mono-arylamino comme le groupe anilino ou diarylamino comme les groupes diphénylamino et naphtylaminophényle et groupes N-(inférieur)-alkyl-anilino, par exemple les groupes N-méthyl-anilino, N-éthyl-anilino, N-butyl-anilino etc...

35 Les substituants portés par le radical phénylique peuvent être des groupes nitro ou des halogènes, en particulier le chlore ou le brome, des groupes carboxyliques, cyano ou

alkyliques, en particulier des groupes alkyls ayant de 1 à 4 atomes de carbone comme les groupes méthyle, éthyle, propyle et butyle, le groupe hydroxyle ou les groupes aryles qui ont été indiqués pour R².

5 Cependant, R² sera de préférence un radical phényle ou diarylamino.

Des exemples représentatifs des diamino-s-triazines conformes à cette invention sont les suivants :

- 2-phényl-4,6-bis(4'-amino-anilino)-s-triazine
- 10 2-phényl-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-anilino-4,6-bis(4'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-N-méthyl-anilino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-diméthylamino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-dibutylamino-4,6-bis(3'-aminopropylamino)-s-triazine
- 15 2-diphénylamino-4,6-bis(2'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-diphénylamino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-diphénylamino-4,6-bis(4'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-méthyl-4,6-bis(8'-amino-octylamino)-s-triazine
- 2-n-octyl-4,6-bis(4'-aminobutylamino)-s-triazine
- 20 2-isopropyl-4,6-bis(4'-aminobutylamino)-s-triazine
- 2-phényl-4,6-bis(2'-méthyl-4'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-diphénylamino-4,6-bis(3'-amino-cyclohexylamino)-s-triazine
- 2-phényl-4,6-bis(amino-cyclopropylamino)-s-triazine
- 2-phényl-4,6-bis(3'-amino-pyridinylamino-5')-s-triazine
- 25 2-pipéridino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2,4-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-cyclohexyl-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-amino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine
- 2-diphénylamino-4,6-bis[4'-(4"-amino-phénoxyanilino)]-s-triazine
- 30 2-diphénylamino-4,6-bis[4'-(4"-aminobenzyl)anilino]-s-triazine
- 2,4-(3'-amino-anilino)-s-triazine.

Les composés amino-s-triaziniques selon l'invention peuvent être préparés par différentes méthodes. L'une de ces méthodes consiste à faire réagir une 2-aryl-, -alkyl- ou

35 -amino-4,6-dichloro-s-triazine avec un grand excès d'une diamine, réaction qui est en général effectuée dans des solvants comme le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthyl-cétone, un mélange de méthyléthyl-cétone et d'eau, le dioxane ou le diméthylformamide, à des températures comprises entre 50 et

40 100°C et il peut être avantageux d'opérer en présence d'accepteurs d'acides comme le carbonate ou l'hydroxyde de

sodium. Si l'on part de la 2-diphénylamino-4,6-dichloro-s-triazine et de la méta- ou de la para- phénylène-diamine, il est particulièrement utile d'effectuer la réaction dans le dioxanne. Le produit est alors obtenu sous la forme d'un 5 complexe avec le dioxanne, lequel peut être facilement isolé et purifié.

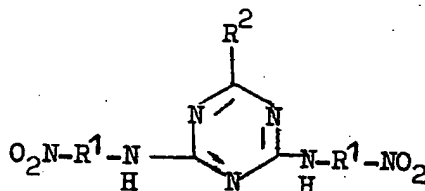
Une autre méthode de préparation des présentes triazines consiste à faire réagir 1 mole d'une 4,6-dichloro-s-triazine ayant un substituant à la position 2 avec 2 moles d'un composé 10 nitro-aminé. Le composé dinitré intermédiaire ainsi formé est ensuite réduit en diamino-s-triazine au moyen d'un agent réducteur ordinaire tel que le chlorure stanneux avec de l'acide chlorhydrique. Cette méthode a été décrite par Asley et ses collaborateurs dans J. Chem. Soc., 4525 (1960).

15 Une troisième méthode de préparation des diamino-s-triazines selon l'invention qui ont un atome d'hydrogène à la position 2 (radical de blocage) consiste à faire réagir 1 mole de chlorure de cyamuryle avec 2 moles d'une nitro-amine, par exemple la méta-nitro-aniline, entre 0 et 50°C et en 20 présence d'un accepteur d'acides. La 2-chloro-4,6-bis-nitro-amino-s-triazine intermédiaire ainsi formée est ensuite réduite par voie chimique (avec du fer et de l'acide chlorhydrique aqueux) ou bien par voie catalytique, c'est-à-dire avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de charbon palladié, 25 ce qui donne la diamino-triazine recherchée.

Dans la réaction en un seul stade qui a été décrite plus haut, dans laquelle on fait réagir un composé diaminé avec une dichloro-triazine, il peut facilement se produire une réaction secondaire gênante entre la diamine et deux 30 molécules de triazines différentes et, pour réduire la formation de produits préjudiciables qui ont plus d'un noyau triazinique, il est avantageux d'opérer avec un excès de la diamine et d'effectuer la réaction de condensation à des températures assez élevées, de préférence comprises entre 35 50 et 100°C ou même plus élevées, suivant les réactifs et le solvant qui sont utilisés, et d'ajouter lentement la dichloro-s-triazine à la diamine.

Si ces précautions sont observées, la réaction favorise la formation des produits que l'on veut obtenir par rapport 40 aux produits indésirables.

La présente invention comprend aussi les dinitro-s-triazines qui sont obtenues par l'une des méthodes ci-dessus décrites et qui sont des produits intermédiaires pour la préparation des présentes diamino-s-triazines. Ces dinitro-s-triazines peuvent être représentées par la formule générale



10 dans laquelle R¹ est un radical aromatique divalent et R² un radical tels qu'ils ont été définis plus haut à propos des composés diaminés.

Des exemples représentatifs de ces dinitro-s-triazines sont les suivantes :

- 15 2-phényl-4,6-bis(4'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-phényl-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-anilino-4,6-bis(4'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-N-méthylanilino-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-diméthylamino-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 20 2-diphénylamino-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-isopropyl-4,6-bis(4'-nitrobenzyl)-s-triazine
- 2-phényl-4,6-bis(2'-méthyl-4'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-pipéridino-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2,4-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 25 2-cyclohexyl-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-amino-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-diphénylamino-4,6-bis[4'(4"-nitrophénoxy)anilino]-s-triazine
- 2-diphénylamino-4,6-bis[4'-4"-nitrobenzyl)anilino]-s-triazine
- 2,4(m-nitro-anilino)-s-triazine
- 30 2-hydroxy-4,6-bis(3'-nitronilino)-s-triazine
- 2-carboxy-4,5-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine
- 2-chloro-4,6-bis(3'-nitro-anilino)-s-triazine.

Les exemples suivants, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention, décrivent plus en détail les
35 méthodes de préparation des présentes dinitro-s-triazines et diamino-s-triazines.

EXEMPLE 1 :

Complexe du dioxanne avec la 2-diphénylamino-4,6-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine

A une solution de 432,0 g (4,0 mole) de m-phénylène-5 diamine dans 600 ml de dioxanne on ajoute 84,8 g (0,80 mole) de carbonate de sodium puis on chauffe le mélange au reflux et, tout en agitant et dans une atmosphère d'azote, on ajoute goutte à goutte, en 5 heures trois quarts, une solution de 126,8 g (0,40 mole) de 2-diphénylamino-4,6-dichloro-s-triazine dans 800 ml de dioxanne. Lorsque cette addition est terminée, on continue à agiter le mélange et à le chauffer au reflux pendant une nuit. Après refroidissement, on verse le mélange de réaction dans 2 litres d'eau glacée, tout en agitant, on sépare par filtration la matière solide formée, on la lave à l'eau pour en éliminer le chlorure puis on la sèche, ce qui donne 181 g. Ce produit brut est mis en agitation et chauffé au reflux dans 1800 ml d'acétone pendant 30 minutes puis on filtre et on rejette le résidu.

On élimine ensuite l'acétone du filtrat, ce qui laisse 158,7 g d'une substance solide fondant à 107°C, que l'on ajoute à 800 ml de benzène. On porte à ébullition puis on ajoute 350 ml de dioxanne pour dissoudre et ensuite 20 g de charbon actif. On filtre le mélange et après refroidissement, on obtient 102,79 g (rendement de 51 %) du produit qui fond à 138-142°C. Le rendement et l'analyse sont rapportés au complexe avec le dioxanne.

Valeurs calculées pour le composé de formule

$C_{31}H_{32}N_8O_2$: C, 67, 86 ; H, 5,88 ; N, 20,42

Valeurs trouvées : C, 67,67 ; H, 5,93 ; N, 20,32.

30 EXEMPLE 2 :

2-diphénylamino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine

A une solution de 108,0 g (1,0 mole) de m-phénylène-diamine dans 250 ml d'eau on ajoute quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine puis, tout en agitant et en chauffant au reflux, on ajoute goutte à goutte et simultanément une solution de 31,7 g (0,10 mole) de 2-diphénylamino-4,6-dichloro-s-triazine dans 300 ml de méthyléthylcétone et une solution de 8,0 g (0,20 mole) d'hydroxyde de sodium dans 72 ml d'eau, à des débits tels que le pH du mélange soit maintenu inférieur à 8. Lorsque les additions sont terminées,

70 28410

7

2099730

on chauffe encore 1 mélange de réaction au reflux pendant 2 heures puis on élimine la méthyléthylcétone par distillation, on refroidit le mélange et on le filtre. On lave à l'eau la matière filtrée pour en éliminer le chlorure et 5 on la sèche, ce qui donne 48,4 g du produit brut.

On chauffe ce produit brut dans 450 ml d'acétone bouillante puis on filtre et on amène le filtrat à siccité, ce qui laisse 39,3 g de matière solide qui est recristallisée dans de l'isopropanol chaud. On obtient ainsi 20,7 g de 10 2-diphénylamino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine, point de fusion 188-191°C.

Valeurs calculées pour la formule $C_{27}H_{24}N_8$:

C, 70,41 ; H, 5,25 ; N, 24,33

Valeurs trouvées : C, 70,08 ; H, 5,11 ; N, 24,45.

15 **EXEMPLE 3 :**

2-diméthylamino-4,6-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine

A une solution de 540,5 g (5,0 moles) de m-phénylène-diamine dans 2500 ml d'eau et 100 ml de méthyléthylcétone, 20 solution qui est chauffée au reflux dans une atmosphère d'azote, on ajoute goutte à goutte une solution de 96,5 g (0,50 mole) de 2-diméthylamino-4,6-dichloro-s-triazine dans 500 ml de méthyléthylcétone, le pH du mélange étant maintenu entre 8 et 10 au cours de cette addition par une addition simultanée d'une 25 solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de sodium. Lorsque ces additions sont terminées, on agite le mélange de réaction au reflux pendant 5 heures puis on élimine la méthyléthylcétone par distillation sous pression réduite, on filtre ensuite le mélange, on lave la matière filtrée avec du méthanol puis on 30 la sature à deux reprises avec 1 litre de méthanol en mélangeant intimement dans un mélangeur électrique et on filtre. Après avoir lavé la matière filtrée au méthanol et l'avoir séchée, on obtient 127 g du produit (rendement 76 %) qui fond à 197-199°C. Après une recristallisation dans de 35 l'éthanol, le point de fusion est de 197-200°C.

Valeurs calculées pour la formule $C_{17}H_{20}N_8$:

C, 60,69 ; H, 5,99 ; N, 33,31

Valeurs trouvées : C, 60,80 ; H, 6,04 ; N, 33,25.

EXEMPLE 4 :

2,4-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine

A une solution de 15,48 g (0,04 mole) de 2-chloro-4,6-bis(-m-nitro-anilino)-s-triazine, qui a été préparée à partir du chlorure de cyanuryle et de la m-nitro-aniline, dans 200 ml de tétrahydrofurane, on ajoute 4,04 g (0,04 mole) de triéthylamine et 10 g de charbon palladié à 5 % de palladium puis on met le mélange dans une secoueuse de Parr, sous une pression d'hydrogène de 3,5 kg/cm² et on secoue pendant une nuit à la température ordinaire. On filtre ensuite le mélange, on lave la matière filtrée avec 400 ml de tétrahydrofurane puis avec de l'eau pour en éliminer l'ion chlore et avec du diméthylformamide jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. On ajoute alors la solution dans le diméthylformamide à 1 litre d'eau puis on sépare par filtration la substance solide formée, on la lave à l'eau et on la met en agitation pendant 15 minutes dans 200 ml d'acétone bouillante. On sépare enfin le produit par filtration et on le sèche à 50°C sous pression réduite. On obtient 8,20 g de 2,4-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine, soit un rendement de 70 %, point de fusion 269-271°C.

Valeurs calculées pour la formule C₁₅H₁₇N₇ :

C, 61,40 ; H, 5,16 ; N, 33,44

Valeurs trouvées : C, 61,16 ; H, 5,17 ; N, 33,24.

25 EXEMPLE 5 :

2-amino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine

A une solution de 108,0 g (1,0 mole) de m-phénylène-diamine dans 200 ml de dioxanne on ajoute 21,2 g (0,20 mole) de carbonate de sodium puis, tout en agitant le mélange au reflux sous une atmosphère d'azote, on lui ajoute goutte à goutte, en 4 heures et demie, une solution de 7,5 g (0,10 mole) de 2-amino-4,6-dichloro-s-triazine dans 250 ml de dioxanne. On chauffe ensuite le mélange de réaction au reflux pendant encore 6 heures puis on le refroidit à la température ordinaire et on le verse dans 2 litres d'eau glacée. Il se forme alors une matière gommeuse que l'on sépare et que l'on triture avec de l'eau puis on filtre. Le filtrat laisse cristalliser au repos 18,8 g d'une substance solide que l'on recristallise dans de l'isopropanol, ce qui donne 10,40 g de 2-amino-4,6-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine, soit un rendement de 34 %, point de fusion 198-200°C.

Valeurs calculées pour la formule $C_{15}H_{16}N_8$:
C, 58,44 ; H, 5,19 ; N, 36,36

Valeurs trouvées : C, 58,72 ; H, 5,35 ; N, 36,30.

EXEMPLE 6 :

5 2-phényl-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine

A une solution de 86,0 g (0,80 mole) de m-phénylène-diamine dans 300 ml de dioxanne on ajoute 25,0 g (0,23 mole) de carbonate de sodium puis on chauffe le mélange au reflux et on lui ajoute goutte à goutte une solution de 18,0 g (0,08 mole) de 2-phényl-4,6-dichloro-s-triazine dans 250 ml de dioxanne. Lorsque cette addition est terminée, on chauffe le mélange de réaction au reflux pendant encore 15 heures puis on le refroidit et on le verse dans 3 litres d'eau glacée. On filtre, on lave la matière filtrée à l'eau pour en éliminer l'ion chlore et on la sèche. On obtient 30,0 g de cette matière.

On recristallise ce produit brut dans de l'isopropanol, ce qui donne 16,5 g, soit un rendement de 56 %, de 2-phényl-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine qui se décompose à 178°C.

20 Valeurs calculées pour la formule $C_{21}H_{19}N_7$:
C, 68,29 ; H, 5,18 ; N, 26,55

Valeurs trouvées : C, 68,24 ; H, 5,38 ; N, 26,27.

EXEMPLE 7 :

25 2-diphénylamino-4,6-bis[4'(4"-aminophénoxy)
anilino]-s-triazine

A une solution à 100°C de 60,0 g (0,30 mole) d'éther bis(p-aminophénylique) dans 250 ml de diglyme (éthet méthylique du diéthylène-glycol) on ajoute goutte à goutte une solution de 15,0 g (0,047 mole) de 2-diphénylamino-4,6-dichloro-s-triazine et lorsque l'addition est terminée, on maintient le mélange à 100°C pendant encore 24 heures puis on le refroidit et on le verse dans de l'eau glacée. On filtre, on lave la matière filtrée à l'eau pour en éliminer l'ion chlore et on la sèche, ce qui donne 29,0 g de produit fondant à 250°C, soit un rendement de 96 %. Un lavage de ce produit brut avec du propanol-2 ou bien une recristallisation du produit dans un mélange de dioxanne et d'eau n'élèvent pas ce point de fusion.

40 Valeurs calculées pour la formule : $C_{39}H_{32}N_8O_2$:
C, 72,65 ; H, 5,00 ; N, 17,37

Valeurs trouvées : C, 72,76 ; H, 4,97 ; N, 17,67

EXEMPLE 8 :

2-diphénylamino-4,6-bis[4'-(4"-aminobenzyl)
anilino]-s-triazine

On porte au reflux une solution de 100 g (0,5 mole) de 4,4'-méthylène-diamine dans 1 litre de dioxanne puis on lui ajoute goutte à goutte, en 3 heures, une solution de 31,7 g (0,1 mole) de 2-diphénylamino-4,6-dichloro-s-triazine dans 250 ml de dioxanne et après avoir poursuivi le reflux pendant encore 3 heures, on filtre le mélange chaud, on concentre le filtrat à un volume de 600 ml et on le dilue avec 2 litres d'isopropanol. Après avoir laissé cristalliser le produit pendant une nuit dans un réfrigérateur, on le sépare par filtration et on le sèche en étuve. On obtient 40,6 g de ce produit, soit un rendement de 63 %. Une recrystallisation dans du butanol normal donne 16,5 g de la diamine recherchée sous la forme d'une poudre d'un blanc sale qui fond à 242-248°C.

Valeurs calculées pour la formule $C_{41}H_{36}N_8$:

C, 76,85 ; H, 5,66 ; N, 17,49

Valeurs trouvées : C, 76,19 ; H, 5,74 ; N, 17,18
76,31 5,82 17,31.

EXEMPLE 9 :

2-diphénylamino-4,6-bis(4'-amino-anilino)-s-triazine

On chauffe au reflux pendant 16 heures, sous une atmosphère d'azote, un mélange de 317 g (1 mole) de 2-diphénylamino-4,6-dichloro-s-triazine, 276 g (2 moles) de p-nitro-aniline et 3 litres d'anisole, du chlorure d'hydrogène se dégageant au cours de cette période. On refroidit ensuite le mélange de réaction puis on sépare par filtration le précipité formé, on lave le gâteau de filtration successivement avec du méthanol, de l'ammoniaque aqueuse, de l'eau et de nouveau avec du méthanol et on le sèche à 100°C sous pression réduite, ce qui donne 474 g, soit un rendement de 91 %, de 2-diphénylamino-4,6-bis(4'-nitro-anilino)-s-triazine sous la forme d'une substance solide d'un blanc sale, qui fond à 334-336°C.

Valeurs calculées pour la formule $C_{27}H_{20}N_8O_4$:

C, 62,30 ; H, 3,87 ; N, 21,53

Valeurs trouvées : C, 61,92 ; H, 3,86 ; N, 21,47
61,91 3,70 21,49.

On réduit ensuite ce composé intermédiaire dinitré en diamine de la manière suivante : on chauffe au reflux un mélange de 208 g (0,4 mole) de 2-diphénylamino-4,6-bis(p-nitro-anilino)-s-triazine, 223 g (4 atomes-g) de poudre de fer et 2 litres de dioxanne et on ajoute une pâte préparée avec 10 g de poudre de fer et de l'acide chlorhydrique. On ajoute ensuite goutte à goutte 40 ml d'eau au mélange de réaction au reflux, en 45 minutes, et après avoir poursuivi le reflux pendant encore 4 heures, on dilue la suspension avec 1 litre de dioxanne et 1 litre de diméthylformamide, on chauffe en présence de charbon actif puis on refroidit dans un bain glacé. On sépare ensuite par filtration le précipité cristallisé formé, qui est d'un blanc légèrement sale et on le sèche pendant une nuit à 50°C sous une pression de 0,1 mm de mercure, ce qui donne 125 g de 2-diphénylamino-4,6-bis(4'-amino-anilino)-s-triazine fondant à 238-240°C, soit un rendement de 68 %, ce produit contenant 0,75 mole de dioxanne de solvation.

Valeurs calculées pour la formule $C_{27}H_{24}N_8$, 0,75 mole de dioxanne:

C, 68,42 ; H, 5,74 ; N, 21,28

20 Valeurs trouvées : 68,60 ; 5,94 ; 21,74
68,54 ; 6,03 ; 21,73.

Même si l'on poursuit le séchage à la température de 105°C sous la pression de 0,1 mm de mercure, le dioxanne reste encore retenu.

25 EXEMPLE 10 :

2-diphénylamino-4,6-bis(2'-amino-anilino)-s-triazine

Comme dans le procédé de l'exemple précédent, on prépare la 2-diphénylamino-4,6-bis(2'-nitro-anilino)-s-triazine à partir de l'ortho-nitro-aniline. Après une recristallisation dans de l'acétate d'éthyle, on obtient ce dérivé dinitré avec un rendement de 78 %, point de fusion 242-243,5°C.

Valeurs calculées pour la formule $C_{27}H_{20}N_8O_4$:

C, 62,30 ; H, 3,87 ; N, 21,53

35 Valeurs trouvées : C, 62,15 ; H, 3,66 ; N, 21,65.

On procède à la réduction de 104 g du composé dinitré (0,2 mole) avec 112 g de poudre de fer (2 atomes-g) dans 500 ml de dioxanne bouillant, en ajoutant 2 ml d'un mélange de poudre de fer et d'acide chlorhydrique puis, progressivement, 25 ml d'eau et en chauffant au reflux pendant 5 heures.

70 28410

12

2099730

Pour isoler le produit, on concentre la solution dans le dioxanne puis on la dilue avec de l'heptane. Une recristallisation dans un mélange de 500 ml d'acétone et 500 ml d'eau donne 64,9 g, soit un rendement de 71 %, de 2-diphénylamino-5 4,6-bis(2'-amino-anilino)-s-triazine blanche, point de fusion 243-244°C.

Valeurs calculées pour la formule $C_{27}H_{27}N_8$:

C, 70,42 ; H, 5,25 ; N, 24,33

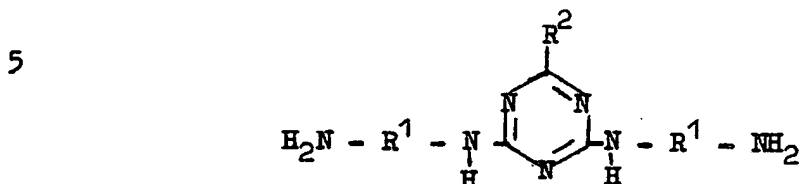
Valeurs trouvées : C, 70,39 ; H, 5,23 ; N, 23,98.

10

En hydrogénant un autre échantillon du même composé dinitré en solution dans du dioxanne à la température ordinaire, sous une pression d'hydrogène de 3,5 kg/cm², en présence de charbon palladié à 10 % de palladium, on obtient la même diamine avec un rendement de 90 %.

REVENDICATIONS

1.-Les diamines qui sont représentées par la formule générale suivante



10 dans laquelle

R^1 représente un radical alkylène, cyclo-alkylène, arylène, alcarylène ou aralkylène ou bien un radical d'un éther ou d'un thio-éther diarylique, d'un diaryl-méthane ou d'une diaryl-sulfone et

15

R^2 représente l'hydrogène ou bien un radical alkylque, cyclo-alkylque, amino, arylamino, alkylamino, pyrrolidino, pipéridino ou phénylique, un atome d'halogène ou un radical carboxylique ou hydroxylique.

20

2.- Diamine selon la revendication 1, caractérisée par le fait que R^1 est un radical phénylène.

3.- Diamine selon la revendication 1, caractérisée par le fait que R^2 est un radical phénylique, anilino ou diphénylamino.

25

4.- Diamine selon la revendication 1, caractérisée par le fait que R^1 est le radical divalent p.p' de l'oxyde de diphényle et R^2 le radical phénylique.

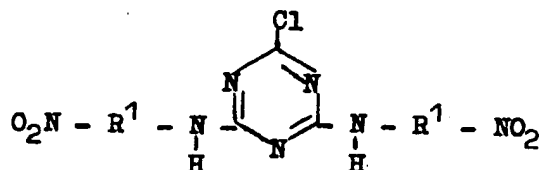
30

5.- La 2-diphénylamino-4,6-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine et son complexe 1 : 1 avec le dioxanne, la 2-diphénylamino-4,6-bis-(4'-amino-anilino)-s-triazine et son complexe 1 : 0,75 avec le dioxanne, la 2-diphénylamino-4,6-bis-(2'-amino-anilino)-s-triazine, la 2,4-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine, la 2-diméthylamino-4,6-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine, la 2-amino-4,6-bis(3'-amino-anilino)-s-triazine, la 2-phényl-4,6-bis-(3'-amino-anilino)-s-triazine, la 2-diphénylamino-4,6-bis-[4'-(4"-aminophénoxy)-anilino]-s-triazine et la 2-diphénylamino-4,6-bis[4'-(4"-aminobenzyl)anilino]-s-triazine.

6.- Un procédé de préparation des diamino-s-triazines substituées en position 2, selon la revendication 1, procédé caractérisé par le fait que l'on fait réagir à chaud une dichloro-s-triazine avec un excès d'une diamine en ajoutant lentement la dichloro-s-triazine à la diamine.

7.- Un procédé de préparation des diamino-s-triazines selon la revendication 1, procédé caractérisé par le fait que l'on réduit en un stade un composé de formule

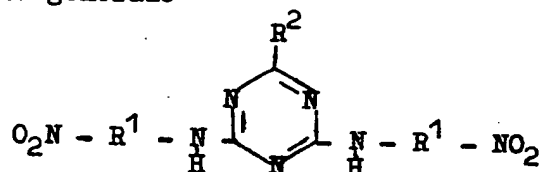
10



15 avec de l'hydrogène en présence d'une amine tertiaire et d'un catalyseur de charbon palladié, en effectuant cette réduction au sein d'un solvant.

8.- Les composés dinitrés qui sont représentés par la formule générale

20



25 dans laquelle

le symbole R^1 représente un radical aromatique divalent et le symbole R^2 représente l'hydrogène ou bien un radical alkylique, cyclo-alkylique, amino, arylamino, alkylamino, pyrrolidino, pipéridino ou phénylique ou encore un atome d'halogène ou un radical carboxylique ou hydroxylique.

30